

Auf diese bekannte Erfahrung pflege ich im Laboratorium deshalb aufmerksam zu machen, weil ich wiederholt gesehen habe, dass in Fällen, wo auf die Abspaltbarkeit einer reducirenden Substanz durch Säuren, etwa Zucker aus einem Proteinkörper, mit Fehling'scher Lösung geprüft werden sollte, diese direct zu dem sauren Reactionsproduct gegeben wurde, bis durch die Fehling'sche Lösung die Reaction alkalisch wurde. Beim Kochen findet dann in Folge ungenügend vorhandener Natronlauge Reduction auch ohne Gegenwart von Zucker statt.

Leipzig, 24. December 1897.

551. Roland Scholl und R. Escales: Ueber die salzsauren Salze des Monomethyl- und Dimethyl-Anilins.

(Eingegangen am 29. December).

In der Literatur findet sich vielfach auch heute noch die Angabe, dass die Salze des Monomethyl- und Dimethyl-Anilins nicht krystallisirbar seien. Ist diese Behauptung auch in dieser Allgemeinheit nicht mehr aufrecht zu halten und längst von einzelnen Ausnahmen durchbrochen, so hat man doch, gestützt namentlich auf ältere Angaben von Lauth, wohl ziemlich allgemein an der Ansicht festgehalten, dass sie für die salzsauren Salze der beiden Basen zutreffend sei. Einzelnen kann bei der grossen Bedeutung, die besonders das Dimethylanilin für die Technik gewonnen hat, die Unrichtigkeit dieser Annahme nicht verborgen geblieben sein. So hat vor Kurzem¹⁾ W. Hentschel in einer Arbeit »Ueber die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- und Dimethyl-Anilin« erwähnt, dass beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in benzolische Lösungen von Monomethyl- und Dimethyl-Anilin krystallinische Chlorhydrate entstehen; er scheint die Salze aber nicht isolirt zu haben. Diese Angabe ist die Veranlassung zur Veröffentlichung unserer Beobachtungen.

1. Salzsaures Monomethylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl$.

In eine Lösung von 10 Tropfen wasserfreiem, frisch destillirtem Monomethylanilin in etwa 15 g absolutem Aether in einem Wägelgäschen, das durch einen Stopfen mit Zuleitungs- und Ableitungs-Rohr verschlossen war, wurde unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Wasserkühlung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Es scheidet sich sofort ein rasch zu Kryställchen erstarrendes Oel aus. Die ätherische Mutterlauge wurde durch Nachsaugen von absolutem

¹⁾ Diese Berichte 30, 2643.

Aether verdrängt und das Gefässchen sammt Niederschlag in einem Vacuum-Exsiccator mit davorgeschaltetem Phosphorpentoxydrohr über Schwefelsäure und Aetzkali bis zu constantem Gewichte getrocknet. Das schneeweisse Salz wurde in Wasser gelöst, das Monomethylanilin durch Zusatz von chlorfreiem Aetzkalk ausgeschieden, mit Wasserdämpfen abgetrieben, und das Chlor im Rückstande durch Silbernitrat bestimmt.

$C_6H_5.NH.CH_3.HCl$. Ber. Cl 24.8. Gef. 24.7.

Das salzsaure Monomethylanilin zerfliesst an feuchter Luft, während es an trockner Luft, auch offen aufbewahrt, wieder krystallinisch erstarrt. Es ist, entgegen den Literaturangaben, unlöslich in Aether, desgl. in Benzol, leicht löslich in Alkohol und namentlich in Chloroform. Aus seiner Chloroformlösung wird es durch absoluten Aether als ein rasch zu Krystallnadelchen erstarrendes Oel gefällt.

2. Salzsaures Dimethylanilin.

a) Einsäuriges Salz, $C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$. Leitet man unter Kühlung mit kaltem Wasser in frisch destillirtes, reines, trocknes Dimethylanilin im Erlenmeyerkölbchen durch einen Stopfen mit Zu- und Ableitungsrohr langsam getrockneten Chlorwasserstoff, so erstarrt die Masse, sobald die einer Molekel entsprechende Menge Chlorwasserstoff aufgenommen ist, zu einer weissen Krystallmasse. Nach Verdrängung des Chlorwasserstoffs im Gasraume durch trockne Luft wurde die Gewichtszunahme bestimmt. Sie entsprach der Bildung des einsäurigen Salzes $C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$.

Angewandtes Dimethylanilin	3.1180 g.
Gewichtszunahme, ber. f. $C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$	0.9405 » = 23.2 pCt.HCl,
» gef.	1.0010 » = 24.3 » »

Das so erhaltene Salz schmilzt bei etwa 85–95° und bildet geschmolzen eine dickflüssige, zähe Masse. Es ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft.

b) Zweisäuriges Salz, $C_6H_5.N(CH_3)_2.2HCl$. Leitet man wie oben, aber ohne äussere Kühlung, trocknen Chlorwasserstoff in nicht zu langsamem Strome in Dimethylanilin, sodass sich die Flüssigkeit über den Schmelzpunkt des einsäurigen Salzes erwärmt, so wird noch eine zweite Molekel Chlorwasserstoff aufgenommen. Beim freiwilligen Erkalten erstarrt sodann die Flüssigkeit im Verlauf von etwa einer Stunde zu einer farblosen, durchscheinenden Krystallmasse. Der Chlorwasserstoff im Gasraum wurde rasch durch trockne Luft verdrängt. Die Bestimmung der Gewichtszunahme ergab, dass sich ein zweisäuriges Salz, $C_6H_5.N(CH_3)_2.2HCl$, gebildet hatte.

Angewandtes Dimethylanilin	28.2742 g.
--------------------------------------	------------

Gewichtszunahme, ber. f. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$ 17.06 g. = 37.6 pCt. HCl,
 » gef. 16.82 » = 37.3 » »

Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man in das wie vorhin bereitete und dann geschmolzene einsäurige Salz, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$, trocknen Chlorwasserstoff einleitet:

Angewandtes einsäuriges Salz, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$. . . 4.1190 g.
 Gewichtszunahme, ber. f. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$ 0.9405 »
 » gef. 0.7745 »

Das so erhaltene Salz schmilzt bei 60—70° und bildet geschmolzen eine leichtflüssige Masse. Wird es im trocknen Luftstrome über seinen Schmelzpunkt auf 65—70° erhitzt, so spaltet es langsam die einer Molekel entsprechende Menge Chlorwasserstoff ab und geht wieder in das bei dieser Temperatur beständige Monochlorhydrat über:
 Angewandtes $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$. . . 45.0942 g.

Gewichtsverlust, ber. f. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$ 8.48 » = 18.8 pCt. HCl,
 » gef. nach eintägigem Erhitzen im Luftstrom auf 65—70° . . . 7.67 » = 17.0 » »

Die eben beschriebenen Salze des Dimethylanilins haben wir auch auf dieselbe Weise wie das Monomethylanilinchlorhydrat durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base bereitet.

In eine Lösung von 10 Tropfen Dimethylanilin im Wägegläschen in etwa 10 g absol. Aether wurde trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Es scheidet sich sofort ein Oel aus, das sich an die Wandungen anlegt und innerhalb 5 Minuten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Die ätherische, chlorwasserstoffhaltige Mutterlauge wurde rasch ausgegossen, die Krystallmasse mit absol. Aether gewaschen und das Wägegläschen mit der den Wandungen anhängenden Krystallmasse in den Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali gestellt. Die Krystalle beginnen langsam zu zerfließen, indem gleichzeitig Chlorwasserstoff entweicht. Es wurden in derselben Weise wie beim salzsauren Monomethylanilin an zwei verschiedenen Proben, deren eine 10 Minuten, die andere 12 Stunden im Exsiccator gestanden hatte, Chlorbestimmungen ausgeführt:

$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 22.5. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 36.6.
 Gef. (nach 10 Min.) Cl 31.7.
 » (» 12 Std.) » 29.1.

Das zweisäurige Salz verliert also schon bei gewöhnlicher Temperatur über Aetzkali im Anfange rasch, später langsamer die zweite Molekel Chlorwasserstoff. Die letzten Reste lassen sich aber bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Vacuum nur schwer entfernen, wie folgender Versuch zeigte.

10 Tropfen Dimethylanilin in absol. Aether wurden, wie oben, mit Chlorwasserstoff behandelt. Die erstarrte Krystallmasse wurde im Wäggläschen in einen Vacuum Exsiccator mit vorgelegtem Phosphorpentoxydrohr über Schwefelsäure und Aetzkali gebracht. Die Krystalle zerfliessen bald, indem unter Aufblähen der Masse Chlorwasserstoff entweicht. Nach etwa 2 Stunden tritt von Neuem Krystallisation ein, bedingt durch die Bildung des einsäurigen Salzes. Gewichtsconstanz ist aber erst nach etwa achttägigem Stehen im Vacuum zu erreichen, da die letzten Mengen Chlorwasserstoff in der Krystallmasse hartnäckig zurückgehalten werden. Der Chlorgehalt des so erhaltenen Salzes entsprach der Formel $C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$:

$C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$. Ber. Cl 22.5. Gef. Cl 23.2.

Dieses einsäurige Salz ist sehr hygroskopisch und zerfliesst nach wenigen Minuten an der Luft. Es ist unlöslich in absol. Aether, schwer löslich in reinem, leichter in chlorwasserstoffhaltigem Benzol, desgl. in chlorwasserstoffhaltigem Aether, leicht löslich in Chloroform.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

552. C. Liebermann: Ueber eine Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden.

(Vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

Vor Jahresfrist habe ich¹⁾, gemeinsam mit Flatau, eine Klasse prächtiger blauer Farbstoffe beschrieben, welche aus Cörlignon mittelst aromatischer Aminbasen entstehen. Leider sind die Schwierigkeiten, welche, wie schon in der erwähnten Mittheilung angedeutet, diese schönen Farbstoffe durch ihre geringe Affinität zur Faser und ihre Veränderlichkeit durch Säuren und Reductionsmittel für die Färberei darbieten, nicht zu überwinden gewesen, sodass sie eine technische Rolle zu spielen nicht berufen scheinen. Es ist mir aber gelungen, die Ursachen dieses Verhaltens, welche in ihrem Chinoncharakter liegen, an den Farbstoffen selbst näher festzustellen, worüber ich demnächst zu berichten gedenke.

Zur besseren Erkenntniss ihres speciellen Baues schien es mir erwünscht, analoge blaue Reactionen wie beim Cörlignon an anderen Chinonen oder Ketonen aufzufinden, doch wollte mir dies längere Zeit nicht gelingen. Zuletzt leitete mich eine gewisse entfernte Formelähnlichkeit, die man zwischen dem Cörlignon und einer von W. Wislicenus und Kötzle²⁾ aus Diketohydrinden erhaltenen und lediglich

¹⁾ Diese Berichte 80, 234.

²⁾ Diese Berichte 20, 598. Ann. d. Chem. 252, 76.